

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-195502

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08F 20/28

C08F220/10

G03F 7/039

G03F 7/20

G03F 7/40

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-393107

(71)Applicant : HITACHI LTD

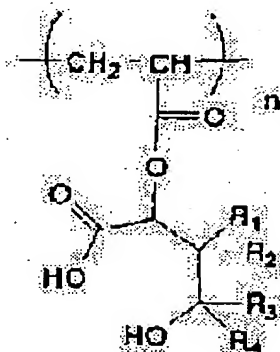
(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : YOKOYAMA YOSHIYUKI  
HATTORI KOJI(54) RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, METHOD FOR FORMING PATTERN AND  
METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative radiation-sensitive composition which is suitable for exposure to far-UV rays including 193 nm wavelength of ArF excimer laser light and which can form a pattern with high resolution while avoiding the causes for deterioration in the resolution such as swelling due to permeation of a developer or remaining of a resist film between the lines of the pattern.

SOLUTION: The radiation-sensitive composition comprises an acrylate polymer having  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acid in the ester moiety (e.g. a polymer having a repeating unit expressed by formula (1)) and an acid generator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-195502

(P 2 0 0 3 - 1 9 5 5 0 2 A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038	601	G03F 7/038	601 2H025
C08F 20/28		C08F 20/28	2H096
220/10		220/10	2H097
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 4J100
7/20	502	7/20	502
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全15頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-393107(P 2001-393107)

(22) 出願日 平成13年12月26日(2001. 12. 26)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 横山 義之

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 服部 孝司

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

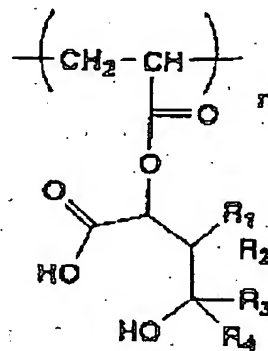
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物及びパタン形成方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線での露光に適していて、現像液の浸透による膨潤や、パタンの線間にレジスト膜が残るといった解像度劣化の原因を取り除いた高解像度のパタン形成が可能なネガ型の感放射線組成物を提供する。

【解決手段】 γ-ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体（例えば、式(1)で示される繰り返し単位を持つ重合体）と、酸発生剤とを含有してなる感放射線組成物とする。



... (1)

## 【特許請求の範囲】

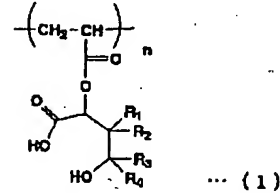
【請求項1】  $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体と、酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の感放射線組成物において

【化1】

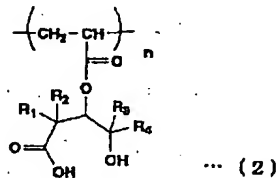
て、上記重合体が少なくとも一般式(1)または(2)または(3)で示される繰り返し単位を持つ重合体であることを特徴とする感放射線組成物。

## 【化1】



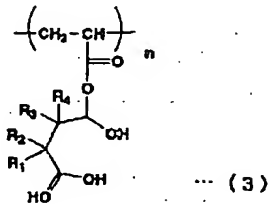
## 【化2】

## 【化2】



## 【化3】

## 【化3】



(一般式(1)または(2)または(3)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子または炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。)

【請求項3】 請求項1または2に記載の感放射線組成物において、上記重合体が、 $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルと、これとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルとの共重合体であることを特徴とする感放射線組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の感放射線組成物において、上記共重合体の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が5%以上、35%以下の範囲であることを特徴とする感放射線組成物。

【請求項5】 請求項3または4に記載の感放射線組成物において、上記共重合体の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルが、エステル部に脂環族基を持つことを特徴とする感放射線組成物。

【請求項6】 請求項3または4に記載の感放射線組成物において、上記共重合体の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル

酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルが、エステル部に含フッ素炭化水素基を持つことを特徴とする感放射線組成物。

【請求項7】 請求項3または4に記載の感放射線組成物において、上記共重合体の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルが、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を持つことを特徴とする感放射線組成物。

【請求項8】 所定の基板上に請求項1から7に記載の感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、上記塗膜に活性放射線を所定パターン状に照射する工程、上記活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、上記基板の加熱後に該塗膜を現像液にさらす工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 所定の基板上に請求項7に記載の感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、上記塗膜に活性放射線を所定パターン状に照射する第一の露光工程、上記塗膜に第一の露光工程より多い活性放射線を所定パターン状に照射する第二の露光工程、上記活性放射線の照射後に基板を過熱する工程、上記基板の加熱後に該塗膜を現像液にさらす工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】 請求項8または9に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線が位相シフトマスクを介して照射されることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項11】 請求項8から10のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記活性放射線が波長250nm以下の遠紫外線光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項12】 請求項8から11のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記活性放射線がArFエキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項13】 請求項8から12のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記現像液が濃度0.1%以上0.5%以下のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項14】 請求項8から13のいずれかに記載のパ

タン形成方法により、半導体基板上にレジストパタンを形成する工程、上記レジストパタンをもとに、上記半導体基板をエッチング加工する工程、もしくはイオンを打ち込む工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 15】基板上に第 1 の絶縁層を形成する工程と、前記第 1 の絶縁層上に導電層を形成する工程と、前記導電層上にγ-ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体を含むレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光、現像し、前記レジスト膜を所望の形状とする工程と、前記レジスト膜が形成されていない領域の前記導電層を除去する工程と、その後第 2 の絶縁層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 16】前記第 1 の絶縁層はゲート絶縁膜であり、前記導電層はゲート電極であることを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】前記レジスト膜はネガ型レジスト膜であることを特徴とする請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】基板上に第 1 の導電層を形成する工程と、前記第 1 の導電層上に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜上にγ-ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体を含むポジ型レジスト膜を形成する工程と、前記ポジ型レジスト膜を露光、現像し、前記ポジ型レジスト膜に開口部を形成する工程と、前記ポジ型レジスト膜の開口部下部の前記絶縁膜を除去し、前記第 1 の導電層を露出させる工程と、その後露出された前記第 1 の導電層に接続される第 2 の導電層を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 19】前記第 1 の導電層及び第 2 の導電層は銅を主成分とすることを特徴とする請求項 18 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】基板上に第 1 の膜を形成する工程と、前記第 1 の膜上にγ-ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体を含むレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光、現像し、最小寸法が W1 のレジストパタンを形成する工程と、前記基板上に第 2 の膜を形成する工程と、前記第 2 の膜上にフェノール構造を有する樹脂を用いたレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光、現像し、最小寸法が前記 W1 よりも大きな W2 のレジストパタンを形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に用いられる感光性組成物及びそれを用いたマイクロソングラフィプロセス、及びこのマイクロソングラフィプロセ

スを含む電子装置、特に半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パタンを形成するフォトリソグラフィ技術は、電子装置を量産するための微細加工技術の中核を担ってきた。最近の電子装置、特に半導体装置への高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が微細化されるに従い、高圧水銀ランプの g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm) から KrF エキシマレーザ (248 nm) と、より短波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤あるいは感光機構は異なるが、いずれもフェノール構造を有する樹脂あるいは高分子材料の水溶性アルカリ可溶性を利用した水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂あるいは高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパタン形成後のドライエッチング工程でのエッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

【0003】このようなフェノール構造を有する樹脂を用いたネガ型レジストとしては、特開昭 62-164045 号公報のような架橋型のものと特開平 4-165359 号公報のような溶解阻害型のものがある。いずれの場合も、膨潤することなくサブミクロンの微細パタンの形成が可能である。

【0004】近年、最小加工寸法が 0.25 μm より更に小さい領域のフォトリソグラフィとして ArF エキシマレーザ (193 nm) を光源に用いたフォトリソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、フェノール構造を主成分とする従来工業的に利用されてきたフォトレジスト材料では、露光潜像が形成できるのはフォトレジスト膜の極表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパタンを形成するのが困難であった。

【0005】これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。ArF エキシマレーザの波長 193 nm を含む遠紫外線領域で透明で、芳香環に代えてドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、アダマンタン骨格の利用が特開平 4-39665 号公報、特開平 5-265212 号公報に、同様にノルボルナン骨格の利用が特開平 5-80515 号公報、特開平 5-257284 号公報に開示されている。また、これらの構造に加え、トリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平 7-28237 号公報、特開平 8-259626 号公報に開示されている。

【0006】ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像性可能にしたレジスト材料に関しては、特開平4-39665号公報、特開平4-184345号公報、特開平4-226461号公報、特開平5-80515号公報等で開示されているように、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造によって

【0007】従来アルカリ可溶性基として用いられていたフェノール構造では、 $pK_a=10.0$ （フェノール）であるのに対して、これらカルボン酸構造では、 $pK_a=4.8$ （酢酸）と値が低く酸酸性が高い。したがって、それらをベース樹脂のアルカリ可溶性基として用いる場合、一般に同じモル分率では、カルボン酸構造を有する樹脂の方が水性アルカリ中での溶解速度が大きく、またフェノール構造を有する樹脂が溶けない低濃度のアルカリ現像液中でも、カルボン酸構造を有する樹脂は溶解する。

【0008】上記のようなカルボン酸を有する樹脂を用いた場合、特開昭62-164045号公報に見られるような架橋剤を用いると、架橋した部分に酸酸性が高いカルボン酸が残存するために、そこにアルカリ現像液が浸潤し、膨潤して微細パターンが形成できないという問題があった。また、特開平4-165359号公報に見られる、露光で発生した酸で溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カルボン酸を有する樹脂では溶解のコントラストがつかず、ネガ型レジストにならないという問題があった。

【0009】これに対して、カルボン酸構造を有する樹脂を用いて非膨潤でネガ型のパターン形成をする方法としては、ヒドロキシカルボン酸構造が酸触媒反応により分子内エステル化しラクトン構造に変わることを利用したものが特開平11-109627号公報に見られる。ヒドロキシカルボン酸構造は、酸触媒反応により、分子内において効率良くエステル化して、ラクトン構造を形成する。その結果、カルボン酸の数が大きく減少する。したがって、架橋反応が分子間で起き、しかもカルボン酸の数が露光部と未露光部でほとんど変化しない架橋反応とは異なり、露光されて不溶化する部分には現像液の浸透が起きにくく、従来技術の問題点であった現像後のパタンの膨潤を抑制することができる。

【0010】上記のラクトン化を利用したネガ型レジストとして、ラクトン化により分子内エステルを作る基をエステル部に持つ $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体を用いたものが特開平2000-56459号公報に報告

されている。また、 $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸を有するアンドロステロン骨格をエステル部に持つアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの重合体を用いたものが特開平2000-352821号公報に報告されている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のラクトン化を利用したネガ型レジストでは、露光部でヒドロキシカルボン酸が効率良くラクトン化し、カルボン酸の数が大きく減少する。その結果、不溶化する部分に現像液の浸透が起きにくく、従来技術の問題点であった現像後のパタンの膨潤を抑制することができる。しかし、ArFエキシマレーザでのパターン形成に求められている $0.12\mu m$ レベルの微細なパターン形成においては、上記のようなカルボン酸が減少する系においても、現像液の浸透を抑制しきれずに膨潤してしまったり、パタンの線間にレジスト膜が残ってしまうという問題が発生し、良好な形状を持ったパターンを得ることができなかった。

【0012】本発明の目的は、上記のような現像液の浸透による膨潤やパタンの線間にレジスト膜が残るといったような解像度の劣化の原因を取り除き、高解像度なパターン形成が可能な感放射線組成物を提供することである。他の目的は、そのような感放射線組成物を用いたネガ型のパターン形成方法を提供することである。他の目的は、そのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

【0013】なお、本願発明においては、必ずしも上記従来技術の使用を前提としたり、又は否定したりするものではない。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本願明細書に開示される発明のうち代表的なものは以下の通りである。

【0015】感放射線組成物は、 $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体を有する。これにより高解像度化を図ることができる。更に、酸発生剤を含有することにより高感度化が図れる。重合体の有する $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸構造は、カルボン酸のエステル化の相手となるアルコールが、分子内のカルボン酸の $\gamma$ 位に存在することから、酸触媒反応によるエステル化が通常よりも容易に起こり易い。この反応は分子内のエステル化であるので、分子間の架橋等も起きず、単純にカルボン酸の量が露光部と未露光部で変化する。また生成したエステルは、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。そのため、溶解速度が大きく変化し、膨潤が避けられ、微細パターンが形成できる。また、本発明の感放射線組成物に用いられる重合体は、2種類以上の異なる構造の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸を同時に持つことができる。

【0016】分子内エステル化によりラクトン構造を形

成するものとして $\delta$ -ヒドロキシカルボン酸構造も知られているが、 $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸構造の方が高い反応効率を有し、露光部でカルボン酸の数がより大きく減少することから、現像液の浸透を抑制し易く、高感度でパタン形成ができる。

【0017】アクリル酸エステルの重合体は、 $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体と比較して、より親水的な主鎖骨格を有している。そのため、アクリル酸エステルの重合体を用いた方が、未露光部がアルカリ現像液に対して良好な溶解性を示す。その結果、パタンの線間にレジスト膜が残るといった解像度劣化の原因を低減できる。また、重合体中のヒドロキシカルボン酸構造の割合が多過ぎると、露光部に残存する未反応のカルボン酸の量が相対的に多くなり、膨潤の原因となる。そのため、重合体中のヒドロキシカルボン酸の割合は、膜形成成分がアルカリ現像液に可溶になる割合以上で、なるべく少ない方が望ましい。アクリル酸エステルの重合体を用いた場合、主鎖骨格自体が高い親水性を示すため、 $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体を用いた場合よりも、重合体中のヒドロキシカルボン酸の割合を減らすことができる。その結果、現像液の浸透による膨潤を抑制し易くなる。また、アクリル酸エステルの重合体は、主鎖骨格に4級炭素を含まないため、ドライエッチング工程の際に主鎖骨格の切断が起きにくく、 $\alpha$ 置換アクリル酸エステルの重合体を用いた場合に問題となっている表面荒れを抑制することができる。

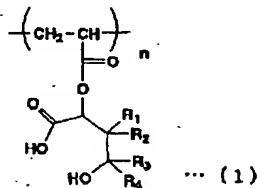
【0018】なお、酸触媒反応を起こすための酸は、活性放射線の照射により酸を発生する酸発生剤を用いることにより実現される。

【0019】上記感放射線組成物に用いられる重合体は、一般式(1)または(2)または(3)で示される繰り返し単位を持つことができる。

【0020】

【化4】

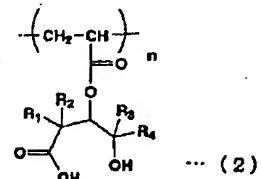
【化4】



【化8】

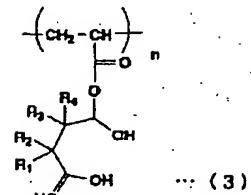
【化5】

【化5】



【化6】

【化6】



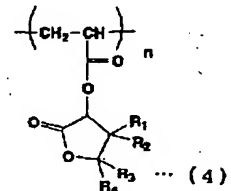
(一般式(1)または(2)または(3)において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ は水素原子または炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。)

一般式(1)または(2)または(3)で示される繰り返し単位を有する重合体は、一般式(4)または(5)または(6)で示される繰り返し単位を有する重合体の $\gamma$ -ラクトン環構造の一部、または全てを加水分解反応により、 $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸構造とすることで容易に得ることができる。

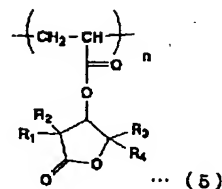
【0021】

【化7】

【化7】



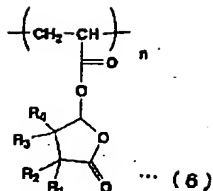
【化8】



【化9】

[化9]

9



上記感放射線組成物に用いられる重合体は、 $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルと、これとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルとの共重合体であってもよい。共重合体とすることで、感放射線組成物の特性を、感放射線組成物の使用目的や使用方法に合わせて変えることが可能となる。このとき、共重合体中の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率は、5%以上、35%以下の範囲であることが適当である。5%未満では、共重合体がアルカリ現像液に対して十分な溶解性を示さなくなる。また35%より多いと、著しい感度の低下が見られ、同時に現像液の浸透による膨潤も発生し易くなる。また、上記感放射線組成物は、これらの共重合体を2種類以上同時に用いても良い。

【0022】 $\alpha$ 置換アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エステル、ヒドロキシメチルアクリル酸エステル、トリフルオロメチルアクリル酸エステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】上記共重合体中の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルが、エステル部にラクトン、エステル基、水酸基のような極性基を持つことは、共重合体と基板との密着性を向上させるのに有効である。極性基を持つエステル部としては、 $\gamma$ -ラクトン基、ジメチル $\gamma$ -ラクトン基、 $\delta$ -ラクトン基、アダマンチルラクトン基、3-ヒドロキシアダマンチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0]デシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0024】上記共重合体中の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルが、エステル部に脂環族基を持つことは、共重合体にドライエッチング耐性を付与するのに有効である。脂環基としては、シクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0]デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、コレステロール基、ナフタレン等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。上記共重合体中の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルが、エステル部に含フッ素炭化水素基を持つことは、193nm、157nmを含む遠紫外領域での透明性を付与するのに有効である。また、含フッ素炭

化水素基の有する超撥水性は、現像液の浸透による膨潤を抑制するのに有効である。含フッ素炭化水素基としては、パーフルオロフェニル基、パーフルオロシクロヘキシルメチル基、パーフルオロアダマンチル基、パーフルオロオクチルメチル基、パーフルオロヘキシルヒドロキシプロピル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。より好ましくは、パーフルオロフェニル基、パーフルオロシクロヘキシルメチル基、パーフルオロアダマンチル基のような環状構造を持った含フッ素炭化水素基がドライエッチング耐性の面から望ましい。

【0025】上記共重合体中の $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくは $\alpha$ 置換アクリル酸エステルのエステル部に、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を用いてもよい。上記重合体では、少量の活性放射線量を照射した部分では、酸の作用によりヒドロキシカルボン酸構造がラクトン構造に変化し、いったん現像液に対して不溶化する。しかし、より多い活性放射線を照射した部分では、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基が分解し始め、再び現像液に可溶となる。すなわち、露光量を任意に選択することで、低露光量ではネガ型のパターン、高露光量ではポジ型のパターンを使い分けて形成することができる。酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基として、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基、1-アダマンチル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基等の第三級アルキル基や、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロピランニル基などの鎖状もしくは環状アルコキシアルキル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0026】また、上記感放射線組成物中の重合体の重量平均分子量は800~500,000が好ましい。重量平均分子量が800未満では、レジスト膜を形成できないことがあり、500,000より大きな分子量では形成した膜にクラックが生じることがある。

【0027】また、上記重合体に対して、酸発生剤は、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましく、さらには、0.5重量部から20重量部用いることが望ましい。

【0028】酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチル-4-ヒドロキシナフチルトリフレート等のオニウム塩、N-トリフルオロメタンスルホンニルオキシナフチルイミド、N-メタンスルホンニルオキシナフチルイミド、N-トリフルオロメタンスルホンニルオキシスクシイミド、N-パーフルオロオクタンスルホンニルオキシスクシイミド等のスルホンニルオキシイミド、さらには、スル



ホン酸エステル等が挙げられるが、活性放射線、例えば ArF エキシマレーザ等の照射により酸を発生するものであれば良く、これらに限定されるものではない。また、これらの酸発生剤は、2種類以上を同時に用いても良い。

【0029】また、上記感光性組成物には、解像性向上やプロセス安定性及び保存安定性向上のための、2-ベンジルピリジン、トリベンチルアミン、トリエタノールアミンなどの塩基性化合物や、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラベンチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルホスホニウム等の塩を添加しても良い。これら塩基性化合物や塩は、用いる酸発生剤100重量部に対して、0.01重量部から100重量部を添加することが望ましい。

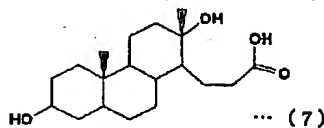
【0030】また上記感光性組成物には、形成したパタンの耐熱性を高めるために、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン、1,3,4,6-テトラキス(メトキシメチル)グルコウリル、1,4-ジオキサソ-2,3-ジオールなどを含有させることができる。これらの架橋剤は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましい。

【0031】また、本発明の感光性組成物には、現像液に対する溶解性の制御、解像性向上のために、カルボン酸を有する低分子化合物として、コール酸、アビエチン酸、(エビ)アンドロステロンから誘導可能な下記式(7)

【0032】

【化10】

【化10】



で示される化合物、または上記化合物が複数個結合したオリゴマー等を含むことができる。これらの低分子化合物は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、1重量部から50重量部用いるのが望ましい。

【0033】なお上記感光性組成物は、溶媒に溶かして溶液として基板に回転塗布して用いられる。この際、上記の構成成分が十分に溶解し、かつ回転塗布で均一な塗布膜が形成可能な溶媒であればいかなる溶媒でも良い。例えば、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エステル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ジアセトンアルコール等が上げられるが、これらに限定されるものではない。また単独でも2種類以上を混合して用いても良い。

【0034】上記感光性組成物を溶かした溶液には、保

存安定性向上のため、溶液の極性を上げる化合物を添加しても良い。例えば、水、エタノール、γ-ラクトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。また、溶液をアルカリ性に保つ化合物を添加することも効果的である。例えば、アンモニア、トリメチルアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムバイドロオキサイド等が挙げられる。

【0035】また、上記記載のいずれかの感光性組成物からなる塗膜を、所定の基板上に形成する工程と、その塗膜に所定のパタンの活性化学線を照射する工程、活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、基板の加熱後に塗膜をアルカリ水溶液にさらして、活性放射線の未照射部を除去する工程を含むパタン形成方法である。本パタン形成方法によって、現像液の浸透による膨潤やパタンの線間にレジスト膜が残るといったような解像度の劣化のない高解像度なパタン形成が可能となる。

【0036】本発明で所定のパタン状に活性放射線を照射する際は、活性放射線をマスクやレチクルを介して所定のパタン状にする。この際、変形照明法や位相シフトマスクに代表される超解像技術を用いた場合に、より高解像性のパタンが得られるので望ましい。

【0037】本発明で用いる活性放射線は250nm以下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光、F2エキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エックス線等も用いることができる。

【0038】本発明で用いるアルカリ現像液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。また、その濃度は、0.1%から0.5%であることが好ましい。テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液の濃度が0.1%以下では、現像液のヘタリによって十分な現像が行えなくなり、パタン間にレジスト残渣が見られるようになる。また、0.5%以上では濃度が上がるほど現像時に膨潤が見られるようになる。

【0039】本発明のパタン形成方法は、現像液の浸透による膨潤やパタン間に発生するレジスト残渣といった問題が抑えられているので、微細な溝パタンの形成に適している。また、本発明のパタン形成方法によりネガ型のマスクパタンを用いて溝パタンを形成する方が、ポジ型レジストとポジ型のマスクパタンを用いた時よりも、露光フォーカス余裕度が大きくとれ有利である。

【0040】また、γ-ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルとは別のアクリル酸エステルもしくはα置換アクリル酸エステルのエステル部に、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を用いた共重合体を感光性組成物として用いた場合には、その塗膜に活性放射線を照射する工程の際に、所定パタン状に照射する第一の露光工程と、第一の露光工程より多い活性放射線を所定パタン状に照射する第二の露光工程を含むことによって、第一の



露光部ではネガ型のパターン、第二の露光部ではポジ型のパターンを形成することが可能になる。すなわち、第一の露光によって得られるネガ型パターンの不要な部分だけを、第二の露光によってポジ化させ現像によって取り去ることが可能となる。半導体ウェハの表面に塗布されたレジストを、レチクル、ホトマスクを用いて露光する露光工程において、実デバイス上への感光を行った後、更に該半導体ウェハの外周部分（エッジ部分）のレジストを選択的に感光させてこれを除去しておく周辺露光が一般に用いられている。本発明のパターン形成方法を用いることによって、実デバイス上へネガ型のパターン転写を行うと同時に、周辺露光によって外周部分の不要なレジスト膜を除去することが可能となる。上記パターン形成方法では、第一の露光、第二の露光を行った後に、基板を加熱する工程、及び現像工程を行っても良い。また、第一の露光後に基板を加熱する工程、第二の露光後に基板を加熱する工程をそれぞれ行い、最後に現像工程を行っても良い。また、第一の露光後に基板を加熱する工程と現像工程を行い、第二の露光後に再び基板を加熱する工程と現像工程を行っても良い。また、第一の露光、第二の露光を行う順番は、逆であっても良い。また、第一の露光及び第二の露光で用いる活性放射線の波長は、それぞれ異なっても良い。

【0041】更に、半導体基板上に上記記載のいずれかのパターン形成方法によりレジストパターンを形成し、それをもとに、基板をエッチング加工する工程か、もしくは基板にイオンを打ち込む工程を含む半導体装置の製造方法である。

【0042】上記半導体の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。

【0043】上記半導体装置の製造方法において加工される基板としては、CVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などの酸化膜、あるいは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステンなどの各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0044】上記半導体の製造方法は、微細な溝構造の加工に優れている。そのため、層間膜に配線用の配線溝を形成し、導体を埋め込んで半導体装置の配線回路を形成するダマシン法、さらには導通用の孔と配線用の配線溝を形成し、導体を孔と溝に埋め込んで配線と配線接続を同時に形成するデュアルダマシン法に適している。

【0045】上記半導体装置の製造方法で作られる素子、特にメモリ素子は、微細なパターン形成が可能であることから、その集積度を上げることができる。したがって、素子を小さく作ることができるため、1枚のウェハから取れる素子の数が増えて、歩留まりが向上する。ま

たビットコストの低減が可能である。したがって、不揮発性半導体記憶装置であるフラッシュメモリや、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）の製造に適している。

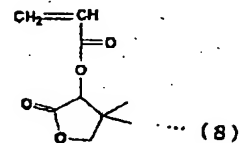
【0046】

【発明の実施の形態1】2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-γ-ラクトン10g、ピリジン9gをテトラヒドロフラン200mlに溶解した。そこにアクリル酸クロリド7.5gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、更に室温で12時間攪拌後、沈殿しているピリジンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル300mlを加え、水200mlで4回水洗した。水洗後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧下に溶媒を取り除いた。これを減圧蒸留により精製し、無色透明のアクリレートモノマー（8）を得た。

【0047】

【化11】

【化11】

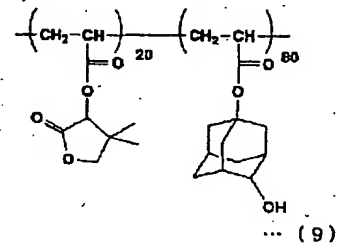


上記アクリレートモノマー（8）5g（ $2.7 \times 10^{-2}$  モル）と、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレートモノマー24g（ $1.1 \times 10^{-1}$  モル）を、2:8のモル比になるようにテトラヒドロフラン100mlに溶解し、10分間窒素バブリングを行った。続いて、重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート1.5gを加え、窒素雰囲気下、摂氏60度で12時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン1lに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ、濾別、乾燥して、白色のポリマーを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からγ-ラクトン構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が20%のコポリマー（9）であることがわかった。

【0048】

【化12】

【化12】



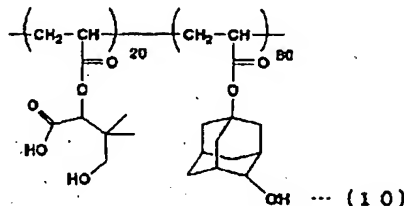
上記のように合成したコポリマー（9）15gをテトラヒドロフラン250mlに溶解し、0.13Nテトラメチルヒドロオキサイド水溶液150mlを加え、6時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性に

した。この溶液に酢酸エチル約500mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を500mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン1lへ注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、白色のポリマーを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からγ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が20%のコポリマー(10)であることがわかった。

【0049】

【化13】

【化13】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が5,000、数平均分子量が4,000であった。

【0050】次に、上記重合体100重量部に対して、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート1重量部、4-フェニルピリジン0.2重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1200重量部に溶解し、これを孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0051】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で60秒間加熱処理して、膜厚0.30μmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザステッパー(150nm, NA=0.60)を用いて、レベソンの位相シフトマスクを介してこのレジスト膜の露光を行った。露光後120℃で60秒間露光後ベークを行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.113重量%)を用いて現像を10秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果、30mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.10μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。

【0052】また、このレジストを加速電圧50kVの電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパタンの露光を行った。露光後のベーク、現像はArFエキシマレーザ露光と同じ条件を用いたところ、露光量7μC/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.08μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。

【0053】また、このレジスト溶液は、室温(23℃)で30日間保存しても感度、解像度に変化が無く、

保存安定性が良いことがわかった。

【0054】さらに上記のレジスト膜について、CHF<sub>3</sub>ガスをを用いて平行平板型の反応性イオンエッチング装置により、エッチングを行った。条件は、CHF<sub>3</sub>流量35sccm、ガス圧10mTorr、RFバイアスパワー150Wを用いた。その結果、このレジストのエッチレートは、市販のノボラック樹脂を1.0とした場合に、1.2であった。また、ドライエッチング後の表面荒れも見られなかったことから、このレジストは高いドライエッチング耐性を有していることがわかった。

【0055】

【発明の実施の形態2】発明の実施の形態1で合成した重合体100重量部に対して、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレート1重量部、トリフェニルスルホニウムノナフレート0.5重量部、トリエタノールアミン0.2重量部、カルボン酸を有する低分子化合物

(7)10重量部を1-メトキシ-2-プロパノール1200重量部に溶解し、これを孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。更に、保存安定性向上のために、0.5Nアンモニア水溶液を100重量部レジスト溶液に添加した。

【0056】発明の実施の形態1と同様に、ArFエキシマレーザステッパー(150nm, NA=0.60)を用いて、レベソンの位相シフトマスクを介してこのレジスト膜の露光を行った。露光後120℃で60秒間露光後ベークを行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38重量%)を用いて現像を10秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。その結果、50mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.10μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。

【0057】また、このレジスト溶液は、室温(23℃)で90日間保存しても感度、解像度に変化が無く、保存安定性が良いことがわかった。

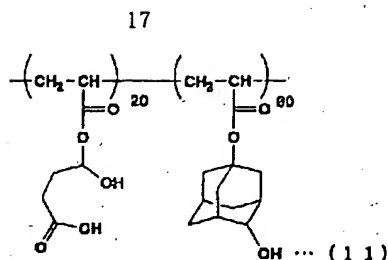
【0058】

【発明の実施の形態3】発明の実施の形態1の2-ヒドロキシ-3,3-ジメチルγ-ラク톤を4-ヒドロキシγ-ブチロラク톤に替えたことを除いて、発明の実施の形態1の合成方法を反復した。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からγ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が20%のコポリマー(11)であることがわかった。

【0059】

【化14】

【化14】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が 5,500、数平均分子量が 4,300 であった。

【0060】次に、発明の実施の形態 1 と同様に、Ar F エキシマレーザステッパー (ISI Microstep, NA=0.60) を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクによる微細パタンを形成したところ、40mJ/cm<sup>2</sup> で、ネガ型の 0.10μm ラインアンドスペースパタンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。

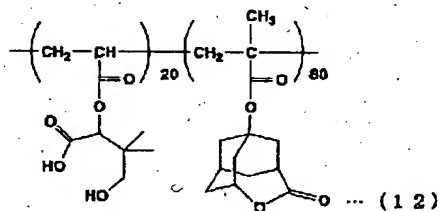
【0061】

【発明の実施の形態 4】発明の実施の形態 1 の 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレートモノマーをアダマンチラクトンのメタクリレートモノマーに替えたことを除いて、発明の実施の形態 1 の合成方法を反復した。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から γ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が 20% のコポリマー (12) であることがわかった。

【0062】

【化15】

【化15】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が 5,400、数平均分子量が 4,200 であった。

【0063】次に、発明の実施の形態 1 と同様に、Ar F エキシマレーザステッパー (ISI Microstep, NA=0.60) を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクによる微細パタンを形成したところ、35mJ/cm<sup>2</sup> で、ネガ型の 0.10μm ラインアンドスペースパタンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。

【0064】

【発明の実施の形態 5】発明の実施の形態 1 の 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレートモノマーを α-ヒドロキシメチルアクリル酸メチルエステルモノマーに

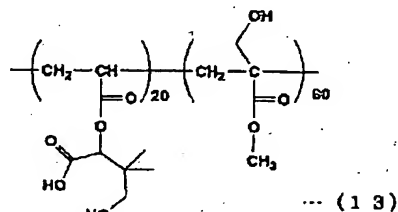
18

替えたことを除いて、発明の実施の形態 1 の合成方法を反復した。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から γ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が 20% のコポリマー (13) であることがわかった。

【0065】

【化16】

【化16】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が 6,000、数平均分子量が 5,000 であった。

【0066】次に、発明の実施の形態 1 と同様に、Ar F エキシマレーザステッパー (ISI Microstep, NA=0.60) を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクによる微細パタンを形成したところ、50mJ/cm<sup>2</sup> で、ネガ型の 0.10μm ラインアンドスペースパタンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パタン線間にも残渣は見られなかった。

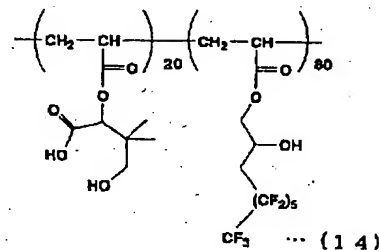
【0067】

【発明の実施の形態 6】発明の実施の形態 1 の 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレートモノマーをパーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレートモノマーに替えたことを除いて、発明の実施の形態 1 の合成方法を反復した。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から γ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が 20% のコポリマー (14) であることがわかった。

【0068】

【化17】

【化17】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が 4,000、数平均分子量が 3,200 であった。

【0069】次に、フッ化リチウム基板上に塗布した膜の吸収スペクトルを、真空紫外分光装置で測定した。膜厚 1.0μm の吸光度が、193nm では 0.22、1

57 nmでは1.8であり、吸収が小さいことがわかった。

【0070】次に、発明の実施の形態1と同様に、ArFエキシマレーザステッパー（ISI Microstep, NA=0.60）を用いて、レベソソ型位相シフトマスクによる微細パターンを形成したところ、60 mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.10 μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パターン線間にも残渣は見られなかった。また、F<sub>2</sub>エキシマレーザステッパー（NA=0.60）を用いて、レベソソ型位相シフトマスクによる微細パターンを形成したところ、10 mJ/cm<sup>2</sup>で、ネガ型の0.08 μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られず、パターン線間にも残渣は見られなかった。

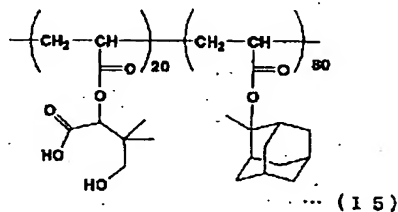
#### 【0071】

【発明の実施の形態7】発明の実施の形態1の3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレートモノマーを2-メチルアダマンチルアクリレートモノマーに替えたことを除いて、発明の実施の形態1の合成方法を反復した。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からγ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つアクリル酸エステルのモル分率が20%のコポリマー（15）であることがわかった。

#### 【0072】

##### 【化18】

##### 【化18】



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が5,200、数平均分子量が4,500であった。

【0073】次に、発明の実施の形態1と同様にレジスト膜を形成し、活性放射線を照射して、露光量と現像後のレジスト膜厚の関係を調べた。活性放射線には、ArFエキシマレーザ（波長193 nm）を用いた。露光後120℃で60秒間露光後ベークを行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.113重量%）を用いて現像を30秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。露光量と現像後のレジスト膜厚の関係を調べた結果を図1に示す。これによると、30 mJ/cm<sup>2</sup>照射すると、いったんレジスト膜はアルカリ現像液に不溶になるが、100 mJ/cm<sup>2</sup>以上照射すると、再びアルカリ現像液に可溶になることがわかった。

【0074】次に、発明の実施の形態1と同様にレジスト膜を形成し、ラインアンドスペースパターン状にArFエキシマレーザを40 mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、その露光部分の一部に、更にArFエキシマレーザをスポット状に150 mJ/cm<sup>2</sup>照射した。露光後120℃で60秒間露光後ベークを行った。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.113重量%）を用いて現像を30秒間行い、続いて、30秒間純水でリンスした。ArFエキシマレーザを150 mJ/cm<sup>2</sup>照射した部分は、現像液に対して可溶となっており、その部分だけがちょうどスポット状に取り去られたラインアンドスペースパターンが得られた。

【0075】次に、発明の実施の形態1と同様にシリコンウェハ上にレジスト膜を形成した。Xe-Hgランプを光源とした周辺露光装置を用い、上記ウェハを1周/20 [秒]の速度で3周させ、その間にウェハの周辺部分のみを露光した。この時、ウェハ周辺部の露光量が150 mJ/cm<sup>2</sup>となるように、周辺露光装置の露光強度を調節した。その後、ウェハ全面に回路パターンを露光量が40 mJ/cm<sup>2</sup>となるように照射した。続いて、120℃で60秒間露光後ベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.113重量%）を用いて現像を30秒間行い、純水で30秒間リンスした。その結果、ウェハ周辺部分のレジストは完全に除かれており、同時に、ネガ型の回路パターンを形成することができた。この際、パタンの膨潤は見られず、パターン線間にも残渣は見られなかった。

#### 【0076】

【発明の実施の形態8】図2に公知のMOS（金属-酸化物-半導体）型トランジスタの断面図を示す。同トランジスタは、ゲート電極18に印加する電圧により、ソース電極16及びドレイン電極17間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。

【0077】ここでこのような構造を作る工程は、十数工程からなるが、それらを大きく分けるとフィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終工程の3つにグループわけする事ができる。ここでは最初のフィールド酸化膜形成までの工程（図3）には、窒化シリコン膜上でレジストパターンを形成する工程が含まれる。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例の様にして行った。

【0078】公知の方法により、図3（a）の様にp型シリコンウェハ21上に50 nmの酸化膜22を形成し、その上にプラズマCVDにより、200 nmの窒化シリコン膜23を形成し基板とする。この基板に、実施の形態1に示した材料、方法により0.30 μmラインのレジストパターン24の形成を行う（図3（b））。このレジストパターン24をマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜23をエッチングした後（図3（c））、このレジストを再びマスクにして、チャンネルストッパ

のためのホウ素のイオン打ち込みを行う。レジストを剥離後（図 3（d））、窒化シリコン膜 23 をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に 1.2  $\mu\text{m}$  のフィールド酸化膜 25 を形成する（図 3（e））。

【0079】その後、窒化シリコン膜 23 が酸化された層 12 及び窒化シリコン膜 23 をエッチングし、ゲート絶縁膜（図示せず）の形成、多結晶シリコン膜 26 の成長を行う（図 3（f））。この基板に、実施の形態 1 に示したパタン形成方法を用いて、0.10  $\mu\text{m}$  ラインのレジストパタン 27 の形成を行う（図 3（g））。この  
10 レジストパタン 27 をマスクとして、公知のドライエッチング法で多結晶シリコン膜 26 のエッチングを行い、ゲート電極 28 を形成する（図 3（h））。ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、ついで多結晶シリコンゲート電極 28 とソース 13、ドレイン 14 にヒ素を拡散し、多結晶シリコンゲート電極 28 とソース、ドレイン領域に酸化膜 20 を形成する。ゲート電極 28、  
20 ソース 13、ドレイン 14 へのアルミニウム配線のためのコンタクトを上記酸化膜 20 に開口し、アルミニウム蒸着を行い、蒸着されたアルミニウム膜をパタンニングしてソース電極 16 及びドレイン電極 17 を形成する。さらに保護膜 19 を形成し、ボンディングのためのパッドを上記保護膜 19 に開口する。このようにして図 2 のような MOS 型トランジスタが形成される。

【0080】ここでは MOS 型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できる。

【0081】なお、ここではシリコンウエハ 21 の表面を酸化してフィールド酸化膜（素子分離領域）25 を形成しているが、素子形成領域間に溝を設けて絶縁膜を埋め込むことにより微細化が図れる。  
30

【0082】また、ここではゲート電極 28 として多結晶シリコン膜を用いたが、多結晶シリコンと金属の積層膜又は金属膜を用いることもできる。これにより、ゲート電極の抵抗を低減することができる。

【0083】また、ここで用いたレジストパタン 24 及び 27 は  $\gamma$ -ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体を含むが、ゲート電極用のパタン 28 よりも大きな素子領域用のパタン 24 には従来のフェノール構造を有する樹脂を用いてもよい。これにより最先端の半導体装置の製造に既存の露光装置（KrF エキシマレーザ光源）を有効に活用することができる。

【0084】

【発明の実施の形態 9】本発明の実施の形態 1 に示したパタン形成方法を使って半導体メモリ素子を作製した。図 4 は素子の製造の主な工程を示す断面図である。図 4（a）に示すように、P 型の Si 半導体 31 を基板に用い、その表面に公知の素子分離技術を用い素子分離領域  
50

32 を形成する。次に、例えば厚さ 150 nm の多結晶 Si と厚さ 200 nm の  $\text{SiO}_2$  を積層した構造のワード線 33 を形成し、さらに化学気相成長法を用いて例えば 150 nm の  $\text{SiO}_2$  を被着し、異方的に加工してワード線の側壁に  $\text{SiO}_2$  のサイドスペーサ 34 を形成する。次に、通常の方法で n 拡散層 35 を形成する。次に図 4（b）に示すように、通常の工程を経て多結晶 Si または高融点金属シリサイド、あるいはこれらの積層膜からなるデータ線 36 を形成する。次に図 4（c）に示すように、通常の工程を経て多結晶 Si からなる蓄積電極 38 を形成する。その後、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、BST、PZT、強誘電体、あるいはこれらの複合膜などを被着し、キャパシタ用絶縁膜 39 を形成する。引き続き多結晶 Si、高融点金属、高融点金属シリサイド、あるいは Al、Cu 等の低抵抗な導体を被着しプレート電極 40 を形成する。次に図 4（d）に示すように、通常の工程を経て配線 41 を形成する。次に通常の配線形成工程やパッシベーション工程を経てメモリ素子を作製した。なお、ここでは、代表的な製造工程のみを説明したが、これ以外は通常の製造工程を用いた。また、各工程の順番が前後しても本発明は適用できる。上記素子製造工程におけるリソグラフィ工程ではほとんどの工程に本発明の実施の形態 1 に示したパタン形成方法を適用したが、ネガ型レジストでパタン形成するのが不向きな工程やパタンの寸法が大きい工程には本発明は必ずしも適用する必要はない。例えばパッシベーション工程での導通孔形成工程や、イオン打ち込みマスク形成用工程のパタン形成には本発明は適用しなかった。

【0085】次に、リソグラフィで形成したパタンについて説明する。図 5 は製造したメモリ素子を構成する代表的なパタンのメモリ部のパタン配置を示す。42 がワード線、43 がデータ線、44 がアクティブ領域、45 が蓄積電極、46 が電極取り出し孔のパタンである。この例においても、ここに示した 46 の電極取り出し孔形成以外のすべてに本発明の実施の形態 1 のパタン形成を用いた。ここに示したパタン形成以外でも最小設計ルールを用いている工程では本発明を用いた。

【0086】本発明を用いて作製した素子は、従来法を用いて作製した素子と比較するとパタン間の寸法を小さくできた。そのため同じ構造の素子が小さくでき、半導体素子を製造する際に 1 枚のウエハから製造できる個数が増えて、歩留まりが向上した。

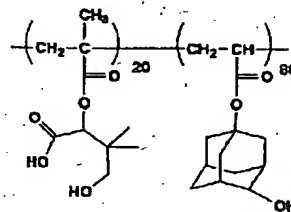
【0087】

【発明の実施の形態 10】実施の形態 10 では、半導体装置の製造工程を示した工程図である図 6（a）から（f）を用いて、デュアルダマシン法による銅配線の形成方法を説明する。

【0088】まず図 6（a）に示すように基板 100、配線 101、バリア膜 102、層間膜 103、適当な反

射防止膜 112 の上に配線孔パターン 104 を持つレジストをポジレジスト 105 で形成する。ここで層間膜には、低誘電体有機物、ブラックダイヤモンド、ポーラスシリコン酸化膜、ポリシラザン等の Si 含有ポリマー等の低誘電体層間膜を用いた。その後図 6 (b) に示すようにポジレジスト 105 をマスクにしてエッチング法により層間膜に配線孔 106 を形成する。次に図 6 (c) に示すように、適当な反射防止膜 113 と実施の形態 1 に示したレジスト 107 を塗布し、マスク 108 を介して ArF エキシマレーザ露光光 109 を照射し、配線溝パターンを露光する。図示はしていないがこの露光には ArF スキャナを用い、レンズを介した露光を行った。このレジストは、ArF エキシマレーザ光に感度を持ち、ネガ化反応が極性基から非極性基に変換する極性変換反応であるため現像膨潤がなく、しかも露光フォーカス裕度が大きいという特長があり、±10% の寸法精度で配線溝パターン 107 (図 6 (d)) を形成することができた。かつこの状況で配線孔 106 内にレジスト残りは発生しなかった。なおここでは溝パターンの最小配線幅は 120 nm とした。なお、現像液としてはテトラ

[化 19]



ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が 6,500、数平均分子量が 5,300 であった。

【0091】しかしながら、このメタクリレートポリマーは、アクリレートポリマーと比較して主鎖が疎水のために、アルカリ現像液に溶解せず、ネガ型レジストとして用いることはできなかった。

【0092】

【発明の効果】γ-ヒドロキシカルボン酸をエステル部に持つアクリル酸エステルの重合体を用いることによって、現像液の浸透による膨潤や、パタンの線間にレジスト膜が残るといった解像度劣化の原因を取り除いた高解像度のネガ型のパタン形成が可能な感放射線組成物を提供する。さらには、それを用いたパタン形成方法及び半導体装置の製造方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ArF エキシマレーザ照射量と、初期膜厚を 1 として規格化した現像後のレジスト残膜厚の関係を表わす特性図。

【図 2】MOS (金属-酸化物-半導体) 型トランジスタの断面図。

るが、その濃度は 0.1 から 0.5 wt % とするとオーバー現像裕度もとれて好ましかった。

【0089】その後図 6 (e) に示すようにレジストパターン 107 をマスクに層間膜をエッチングして配線溝 110 を形成する。その後、配線孔や溝に銅を埋め込み CMP を行って図 6 (f) に示すように銅配線 111 を形成した。この方法によって電気抵抗のバラツキや断線といった問題のない電氣的信頼性の高い配線を寸法精度高く形成することができた。図では、バリア膜、エッチングストップ膜、ハードマスク等は、省略しているが、配線プロセスによってはこれらを用いてもよい。

(比較例 1) 発明の実施の形態 1 のアクリル酸クロリドをメタクリル酸クロリドに替えたことを除いて、発明の実施の形態 1 の合成方法を反復した。得られたポリマーの構造は、種々の分析法からγ-ヒドロキシカルボン酸構造をエステル部に持つメタクリル酸エステルのモル分率が 20% のコポリマー (16) であることがわかった。

【0090】

【化 19】

【図 3】本発明のパタン形成方法を用いたフィールド酸化膜、及びシリコンゲートの形成方法を示す図。

【図 4】本発明のパタン形成方法を用いた半導体メモリ素子の製造方法の過程の断面図。

【図 5】メモリ素子を構成する代表的なパタンのメモリ部のパタン配置図。

【図 6】本発明のパタン形成方法を用いた銅配線形成工程を半導体装置の断面図を用いて示した工程図。

【符号の説明】

25…フィールド酸化膜、13…ソースコンタクト、14…ドレインコンタクト、16…ソース電極、17…ドレイン電極、18…ゲート電極、19…保護膜、20…酸化膜、22…熱酸化膜、24…レジストパタン、26…多結晶シリコン膜、27…レジストパタン、28…多結晶シリコンゲート、31…P 型 Si 半導体基板、32…素子分離領域、33、42…ワード線、34…サイドスペーサ、35…n 拡散層、36、43…データ線、38、45…蓄積電極、39…キャパシタ用絶縁膜、40…プレート電極、41…配線、44…アクティブ領域、46…電極取り出し孔、100…基板、101…配線、102…バリア膜、103…層間膜、104…配線孔パターン、105…ポジレジスト、106…配線孔、10

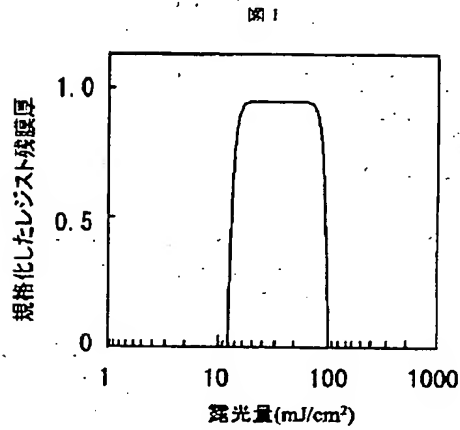
25

26

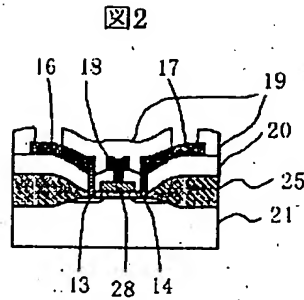
7…配線溝パターン, 108…マスク, 109…ArF  
エキシマレーザ露光光, 110…配線溝, 111…銅配

線, 112…反射防止膜, 113…反射防止膜。

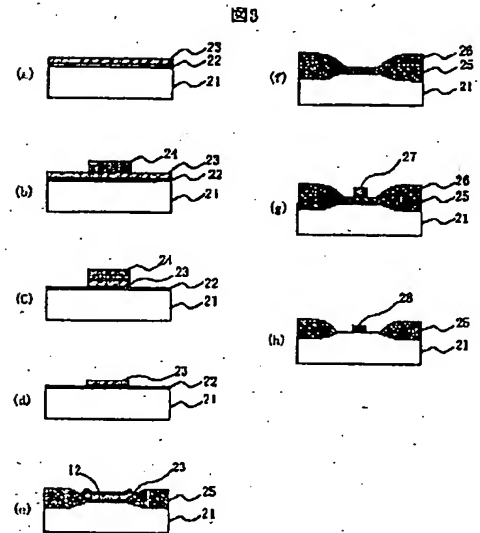
【図1】



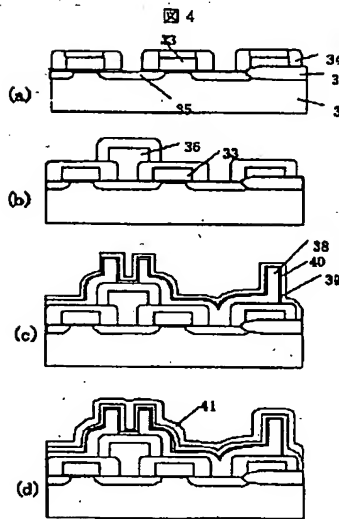
【図2】



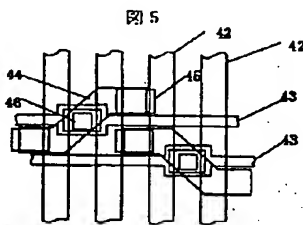
【図3】



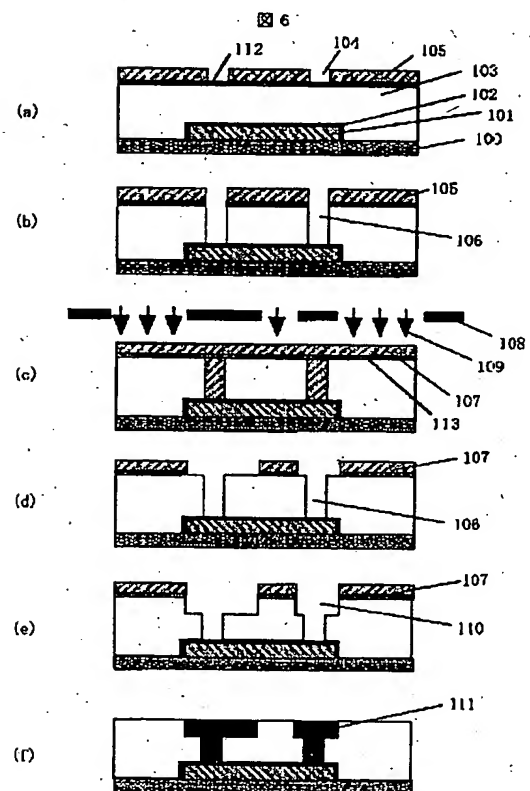
【図4】



【図5】



【図6】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I		テーマコード (参考)
7/40	521	7/40	521	
H01L 21/027		H01L 21/30	502	R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB16 AC04 AC08  
 AD01 AD03 BD43 BE00 BE10  
 BG00 DA40 FA04 FA12 FA17  
 FA39  
 2H096 AA25 BA01 BA09 EA03 EA05  
 EA12 FA01 GA09 HA23 HA30  
 2H097 CA13 GB00 LA10  
 4J100 AL08P AL08Q AL29P BA03H  
 BA03P BA11P BA11Q BA16H  
 BB18P BC09P BC53P BC53Q  
 CA01 CA04 DA39 FA03 HA01  
 HA61 HC36 JA37